UNIVERSITÉ DE LAUSANNE — FACULTÉ DES SCIENCES
Institut de Chimie Minérale et Analytique

Contribution à l'étude du diagramme de phase du système chrome–germanium

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

DANIEL GODAT
Ingénieur-chimiste EPFL

1977

ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE
1980

Imprimatur

Université de Lausanne

Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM. les Professeurs Pierre FESCHOTTE, directeur de thèse, Klaus YVO expert, et Georges BRUNISHOLZ, président du jury,

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de Monsieur Daniel GODAT, ingénieur chimiste diplômé de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne,

intitulée "Contribution à l'étude du diagramme de phases du système Chrome-germanium".

Lausanne, le 25 février 1977

Pour *Le doyen de la Faculté des Sciences*
Professeur Georges BRUNISHOLZ

UNIV. LEIDEN BIBL.

Journal of the Less-Common Metals, 72 (1980) 7 - 22
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in the Netherlands

DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTÈME CHROME–GERMANIUM

D. GODAT et P. FESCHOTTE

Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, 3 Place du Château, CH-1005 Lausanne (Suisse)

(Reçu le 25 avril 1979)

Résumé

Le système Cr–Ge a été complètement revu par analyse thermique, diffraction des rayons X, microdureté et microsonde électronique. Les cinq phases intermédiaires déjà connues présentent toutes une fusion non-congruente: Cr_3Ge à 1564 °C avec un domaine d'existence entre 20,5 et 25 at.% Ge et et Cr_5Ge_3 à 1262 °C (de 37,4 à 38,2 at.% Ge) avec une transformation allotropique à 1002 °C; les trois phases $Cr_{11}Ge_8$ (fusion à 1170 °C), CrGe (998 °C) et $Cr_{11}Ge_{19}$ (928 °C) sont stoechiométriques. La solubilité du germanium dans le chrome varie de 4 at.% (800 °C) à 11 at.% (1564 °C). Celle du chrome dans le germanium solide est négligeable à toute température.

Le diagramme est ensuite comparé aux autres systèmes du germanium avec les métaux de transition.

Summary

The Cr–Ge system has been completely reinvestigated by thermal analysis, X-ray diffraction, microhardness and electron microprobe. The five known intermetallic phases melt incongruently: Cr_3Ge at 1564 °C (homogeneous from 20.5 up to 25 at.% Ge) and Cr_5Ge_3 at 1262 °C (37.4 - 38.2 at.% Ge) with an allotropic transformation at 1002 °C; the three other phases $Cr_{11}Ge_8$ (melting at 1170 °C), CrGe (998 °C) and $Cr_{11}Ge_{19}$ (928 °C) are stoichiometric. The solubility of germanium in solid chromium varies from 4 at.% (800 °C) up to 11 at.% (1564 °C). Chromium is practically insoluble in solid germanium at any temperature.

The system is compared with other binary alloys of germanium with transition metals.

---

1. Introduction

Le système Cr–Ge n'est pas encore connu avec assez de précision pour permettre une comparaison systématique avec les autres alliages du chrome

en présence des éléments de la famille du silicium. Les travaux antérieurs se rapportent soit à l'analyse thermique du système Cr–Ge dont les résultats sont imprécis et contradictoires [1 - 4] (Figs. 1 - 3), en particulier aux températures élevées, soit à l'étude cristallographique des cinq phases intermédiaires décelées et de leur domaine d'existence encore assez mal établi. La phase Cr_3Ge [1, 4 - 7] de type Cr_3Si, largement non-stoechiométrique, fond-elle de manière congruente vers 1500 °C [1, 4] ou se forme-t-elle sous une lacune de miscibilité à l'état liquide, vers 1400 °C seulement [2, 3] ? Les phases Cr_5Ge_3 [1, 4, 6, 8] quadratique de type Cr_5Si_3, $Cr_{11}Ge_8$ orthorhombique complexe [1, 4] ou hexagonale de type Mn_5Si_3 [6], CrGe cubique de type FeSi [1, 6] et enfin $Cr_{11}Ge_{19}$ quadratique [9, 10] sont-elles stoechiométriques et sinon dans quel intervalle de composition et de température existent-elles?

Nous nous proposons de reprendre l'étude expérimentale de l'ensemble du diagramme, de préciser les domaines de phase et les solubilités primaires réciproques du chrome et du germanium à toutes températures.

2. Méthodes expérimentales

Les métaux utilisés sont les suivants: le chrome à 99,99% (Koch-Light Laboratories) contenant moins de 5 mg kg^{-1} de manganèse et moins de 2 mg kg^{-1} de magnésium, aluminium, fer, cobalt, nickel, cuivre, étain et plomb; le

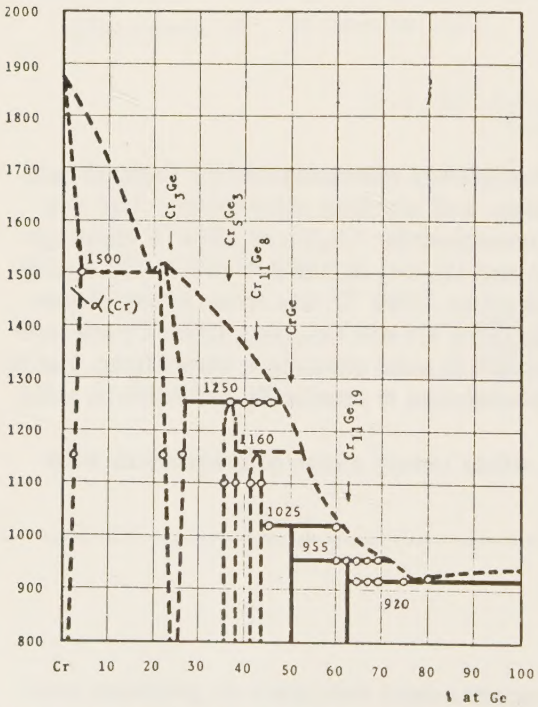

Fig. 1. Système Cr–Ge selon les travaux antérieurs [1].

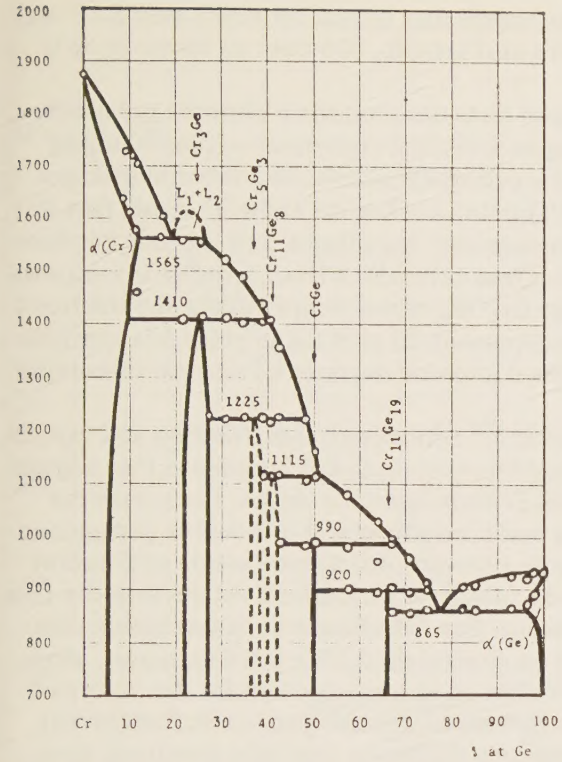

Fig. 2. Système Cr–Ge selon les travaux antérieurs [2, 3].

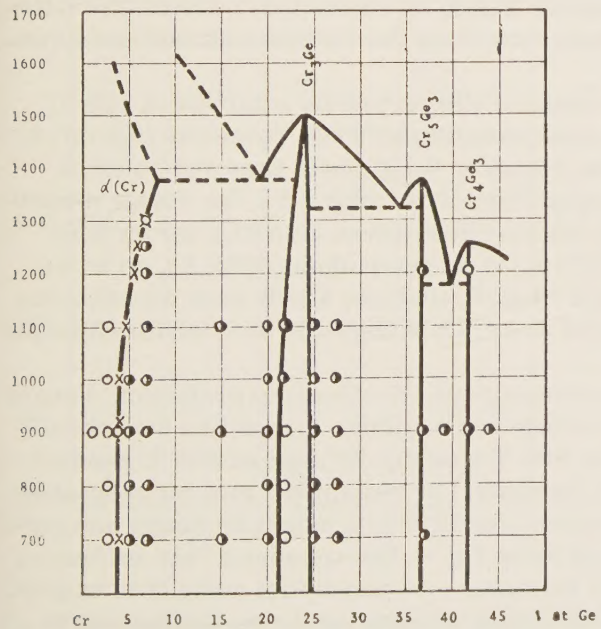

Fig. 3. Système Cr–Ge selon les travaux antérieurs [4].

germanium purissimum (Fluka) en morceaux, titrant 99,999% avec 2 - 3 mg kg^{-1} de silicium et des traces de fer et d'arsenic, concassé au moment de la préparation des alliages.

La synthèse de ceux-ci est faite dans des creusets d'alumine préalablement dégazés, sous protection d'argon à 99,99% contenant au plus 80 mg kg^{-1} d'azote et 3 mg kg^{-1} d'oxygène. La principale source de contamination est due à la réaction avec les parois d'alumine au-delà de 1600 °C. Aussi faut-il opérer assez rapidement pour homogénéiser les alliages, soit au four à induction, soit au four à arc sur sole de cuivre refroidie à l'eau, lorsque la composition globale s'approche de la phase Cr_5Ge_3 et des températures supérieures à 1200 °C. La partie du diagramme dépassant 50 at.% Ge se prête à la synthèse directe des alliages dans les creusets d'alumine destinés à l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'homogénéité des échantillons est contrôlée par diffraction aux rayons X et microsonde; elle ne pose de problèmes qu'avec le four à arc si l'on néglige de répéter deux fois la fusion après avoir retourné le lingot. Les pertes par volatilisation sont déterminées par pesée, en admettant que seul le germanium liquide a le temps de se volatiliser en présence du chrome solide et d'autant plus qu'au voisinage de son point de fusion, le germanium est environ dix fois plus volatil (10^{-5} Torr) que le chrome. Sur des alliages de masse totale comprise entre 4 et 7 g les pertes sont en général de 0,5% ± 0,2% en masse, atteignant parfois 1% dans les alliages riches en chrome nécessitant des fusions à l'arc. Le décalage en composition globale ne dépasse pas 0,4 at.% en faveur du chrome. Dans la plupart des mesures d'ailleurs, une telle erreur est sans importance si l'on se trouve en milieu diphasé, p. ex. pour les mesures de domaines de phase à la microsonde. Sinon, les corrections peuvent être faites pour limiter l'incertitude, comme dans le cas des transformations thermiques et des paliers de Tammann.

A titre de contrôle, une dizaine d'alliages ont été solubilisés à 150 °C pendant 1 h. L'attaque se fait sous pression par HNO_3 concentré (0,5 ml) + HF à 48% (4 ml) pour une prise d'environ 0,1 g placée dans une bombe à parois de téflon; puis après la solubilisation on dilue à 5 l. Par dosage spectrophotométrique en émission de plasma (Quantoscan de ARL), sur les raies caractéristiques du chrome (2677 Å) et du germanium (3039 Å), on arrive à une précision de l'ordre de 0,5 - 1 at.%, analogue à celle issue du calcul des pertes par volatilisation. On peut de ce fait se dispenser du contrôle chimique de la composition globale.

Les traitements thermiques en ampoules de silice sous protection d'argon nécessitent, pour une mise convenable à l'équilibre, le maintien des échantillons à 1100 °C pendant 2 jours, 900 °C pendant 20 jours et 800 °C pendant 30 - 120 jours selon les phases à stabiliser. Ces traitements sont indispensables pour établir les paliers de Tammann des différents paliers de fusion non congruente, tels qu'ils sont reportés sur la Fig. 4. Des trempes à l'eau suffisent à fixer les phases recuites lorsque les mesures de paramètres cristallins l'exigent.

Diverses installations d'ATD sont utilisées avec des thermocouples Pt/Pt–Rh10% selon les températures maximales à atteindre; un étalonnage

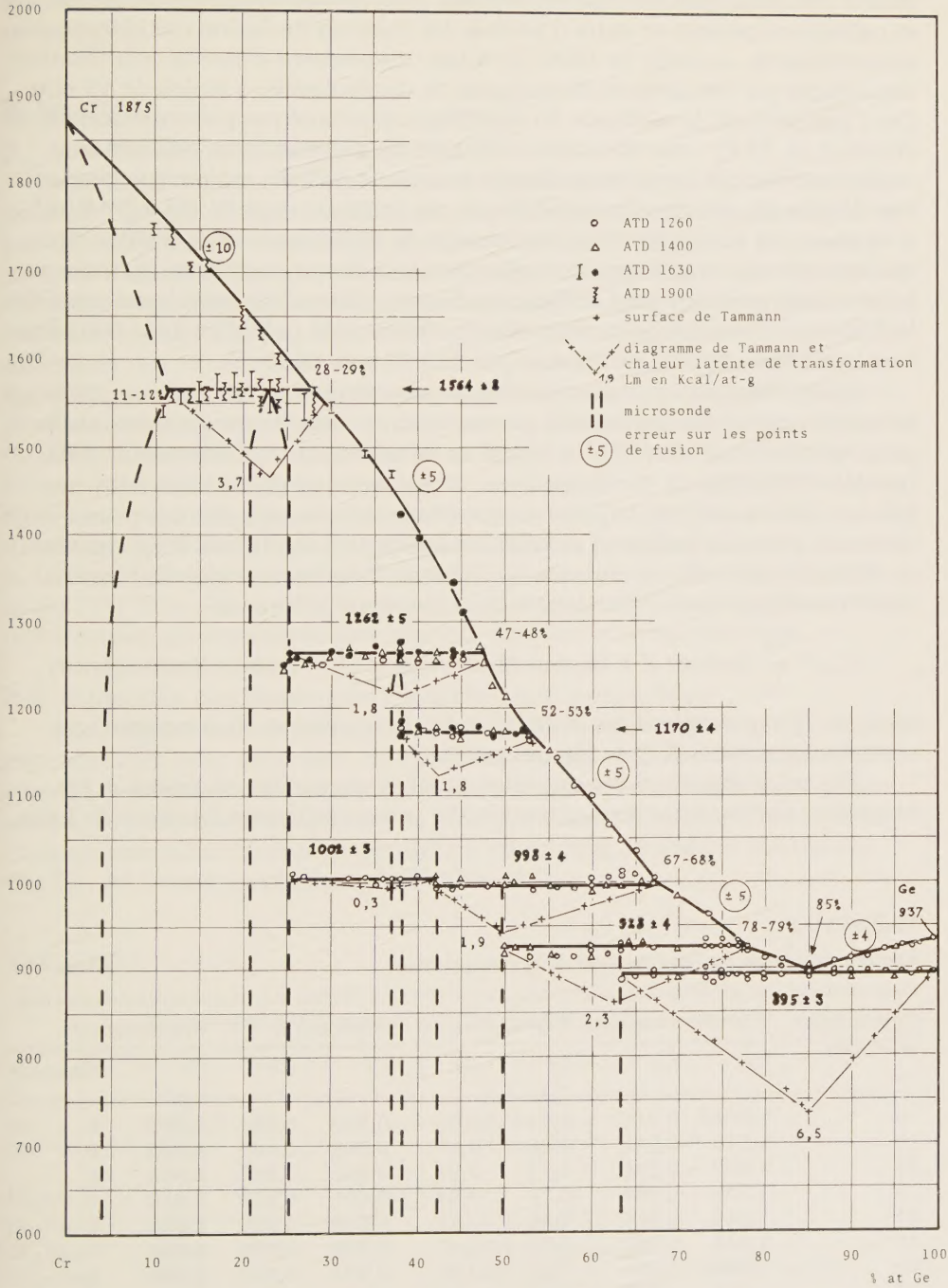

Fig. 4. Résultats de l'analyse thermique différentielle avec quatre installations différentes (ATD 1260 désigne la température maximale accessible).

in situ des températures avec des métaux purs (germanium, argent, nickel, fer et palladium) permet en outre d'estimer les chaleurs de fusion des cinq phases intermédiaires. Au-delà de 1500 °C, il faut absolument éviter la volatilisation des alliages par des mesures thermiques de durée limitée à moins de 15 min. On y parvient par la méthode du chauffage simultané par paliers successifs de Jorda *et al.* [11] : une douzaine d'alliages de compositions voisines sont rapidement portés à une température maximale définie, maintenue pendant une dizaine de minutes et contrôlée par un thermocouple W–Rh3/W–Rh25. L'examen des échantillons permet ensuite de déterminer ceux d'entre eux qui ont subi une transformation affectant leur forme par fusion partielle ou totale. Cette méthode a été indispensable pour déterminer sans doute possible la fusion péritectique de la phase Cr_3Ge, même si la précision de la température maximale atteinte ne dépasse pas ±20 °C vers 1800 °C.

Enfin l'étude des phases cristallines par diffraction X a été complétée au moyen du calcul des paramètres par ordinateur, selon le programme mis au point par Yvon *et al.* [12]. A l'aide de la microsonde électronique ARL (modèle EMX-SM) et du programme de corrections déjà utilisé dans des travaux antérieurs [13, 14], les compositions microscopiques des phases sont obtenues avec une précision moyenne de ±0,8 at.% sur la raie du germanium et ±0,4 at.% sur celle du chrome. Le Tableau 1 donne une idée de l'importance numérique des corrections introduites dans la formule

$$C_m = \frac{I_X}{I_A} \text{ facteur } Z \times \text{facteur absorption} \times (1 - \text{facteur fluorescence})$$

où I_X et I_A représentent les intensités du rayonnement X caractéristique comptées sur l'essai X et le témoin pur A.

Par microdureté, il est en outre possible de mettre en évidence les propriétés particulières de la phase Cr_3Ge (microdurimètre Durimet de Leitz,

TABLEAU 1

Facteur de correction en fonction de la composition

Composition (at.% Ge)	*Numéro atomique*		*Rétrodiffusion*		*Absorption*		*Fluorescence*	
	Cr	*Ge*	*Cr*	*Ge*	*Cr*	*Ge*	*Cr*	*Ge*
5	1,005	0,910	0,94	0,06	0,998	0,980	0,002	0
10	1,010	0,917	0,88	0,11	0,996	0,985	0,004	0
20	1,020	0,930	0,74	0,24	0,992	0,987	0,008	0
25	1,026	0,938	0,70	0,29	0,991	0,988	0,010	0
37	1,038	0,946	0,56	0,41	0,988	0,990	0,015	0
42	1,043	0,951	0,52	0,47	0,986	0,992	0,017	0
50	1,050	0,958	0,44	0,56	0,984	0,993	0,020	0
63	1,060	0,970	0,31	0,69	0,981	0,995	0,025	0
85	1,080	0,990	0,12	0,88	0,977	0,998	0,035	0
99,9	1,090	0,999	0,007	1,008	0,974	0,9999	0,042	0

donnant les duretés Vickers) grâce à une dizaine de mesures par composition déterminée.

3. Résultats

3.1. Analyse thermique différentielle

La Fig. 4 résume l'ensemble des accidents thermiques décelés au cours du chauffage des alliages correspondants préalablement recuits, ainsi que les paliers de Tammann déduits de l'aire des pics d'ATD rapportés à un même nombre d'atomes-grammes d'alliage. Lorsque plusieurs appareils d'analyse thermique ont été utilisés pour une même composition, par exemple pour la fusion de la phase Cr_5Ge_3, les arrêts thermiques sont signalés par une notation différente qui montre l'absence à ±5 °C d'erreur systématique provenant des appareils. Compte tenu des précautions prises concernant la contamination possible des alliages par l'alumine des creusets, l'étalonnage *in situ* des thermocouples et les recuits prolongés avant la mesure d'ATD au chauffage, les cinq phases intermédiaires présentent toutes une fusion non-congruente. De plus, Cr_5Ge_3 se caractérise par un changement de structure cristalline à 1002 ± 5 °C qui n'a pas été décelée dans les travaux antérieurs. Les phases Cr_3Ge, $Cr_{11}Ge_8$ et CrGe apparaissent au refroidissement avec des retards de surfusion atteignant 100 °C et même 150 °C pour Cr_3Ge, ce qui explique les paliers thermiques trouvés systématiquement plus bas dans les travaux antérieurs.

3.2. Estimation des chaleurs de transformation péritectique

La programmation thermique des fours utilisés en ATD est suffisamment reproductible pour autoriser une comparaison des chaleurs de fusion péritectique. Les étalons de métal pur (germanium, argent et or) utilisés pour étalonner les températures donnent en effet des aires de fusion reproductibles. Compte tenu d'un facteur de correction dépendant de chaque installation d'ATD, on trouve les résultats du Tableau 2.

TABLEAU 2

	Température de fusion (°C)	L_m (kcal (at g)$^{-1}$)	
Etalons			
Ge	937	8,8 ± 0,3	Réf. 15
Ag	960,8	2,65 ± 0,1	
Au	1063	3,05 ± 0,1	
Phases			
Cr_3Ge	1564	3,7 ± 0,6	Présent travail
Cr_5Ge_3	1262	2,0 ± 0,3	
$Cr_{11}Ge_8$	1170	2,0 ± 0,3	
CrGe	998	2,1 ± 0,3	
$Cr_{11}Ge_{19}$	928	2,5 ± 0,3	
Cr_5Ge_3	(1002)	≈0,3	(Allotropie)

La Fig. 5 donne le détail des transformations observées dans la forme des alliages maintenus pendant 12 min à 1470, 1545 et 1580 °C par la méthode des paliers progressifs. Si la phase Cr_3Ge subissait une fusion congruente, on devrait retrouver au-delà d'un eutectique vers 18 at.% Ge les alliages voisins de Cr_3Ge inchangés d'aspect à 1580 °C, alors qu'on observe un tassement des échantillons dans le creuset croissant avec la teneur en germanium.

3.3. Analyse des phases présentes par microsonde

La Fig. 6 donne les frontières de phase obtenues à partir d'alliages diphasés convenablement recuits, ainsi que la composition des domaines monophasés contrôlés vers 22 - 23 at.% Ge au sein de Cr_3Ge. Comme il s'agit de valeurs moyennes obtenues sur de nombreux comptages, on peut définir un écart type moyen σ dont la valeur limite la précision et les écarts expérimentaux à la stoechiométrie (Tableau 3). Seules les phases Cr_3Ge et Cr_5Ge_3 peuvent être considérées comme non-stoechiométriques dans le cadre du dosage à la microsonde.

3.4. Examen micrographique et spectre de poudres

L'ensemble du diagramme a été vérifié par examen micrographique et spectre de poudres sur des alliages recuits selon la Fig. 7. Qualitativement, toutes les phases observées en fonction de la composition sont en accord avec la Fig. 6, de sorte qu'ils n'ont pas été reportés. En particulier, le palier de transformation allotropique de Cr_5Ge_3 est confirmé par l'apparition d'un spectre différent au-dessous de 1000 °C, dans le domaine de 30 à 40 at.% Ge. Mais des raies de la phase de haute température subsistent même après 120 jours de recuit à 900 °C.

Les variations des paramètres cristallins ne sont décelables que pour Cr_3Ge et sont beaucoup trop faibles (4,620 - 4,629 Å) pour servir à la mesure

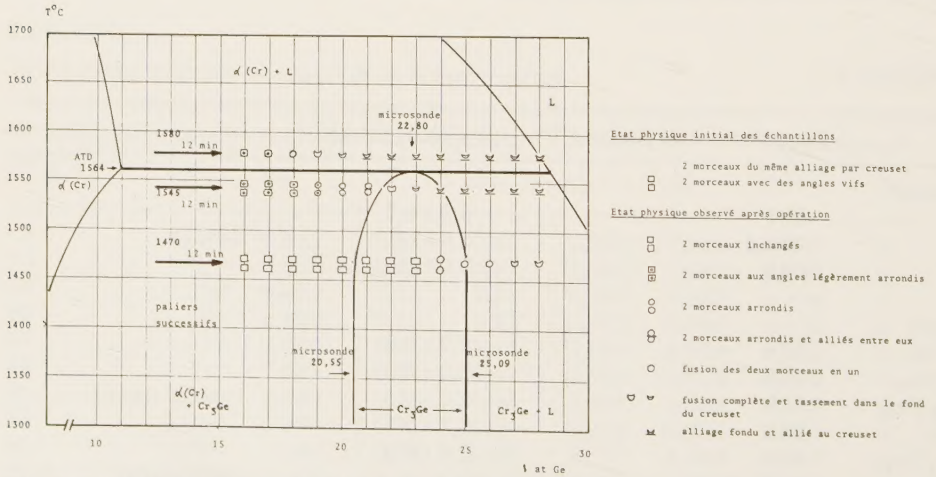

Fig. 5. Etat des alliages après chauffage progressif par paliers.

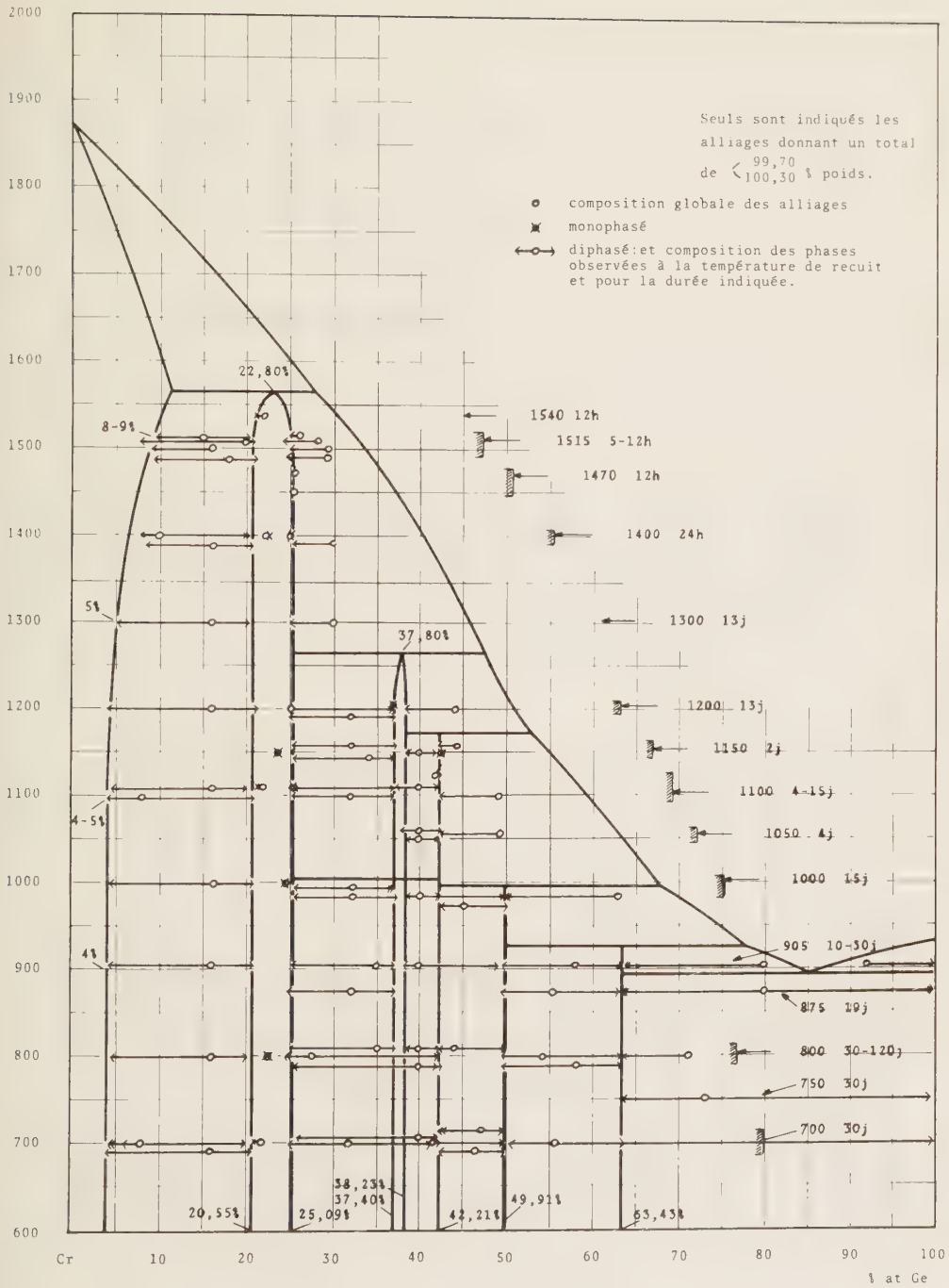

Fig. 6. Résultats de l'analyse par microsonde.

TABLEAU 3

Pourcentage atomique de germanium

	Cr_3Ge	Cr_5Ge_3	$Cr_{11}Ge_8$	$CrGe$	$Cr_{11}Ge_{19}$
Domaine vers 900 °C	20,55 - 25,09	37,40 - 38,23	42,21	49,92	63,53
σ moyen	0,42	0,25	0,14	0,21	0,20
Idéal	25	37,5	42,1	50	63,3

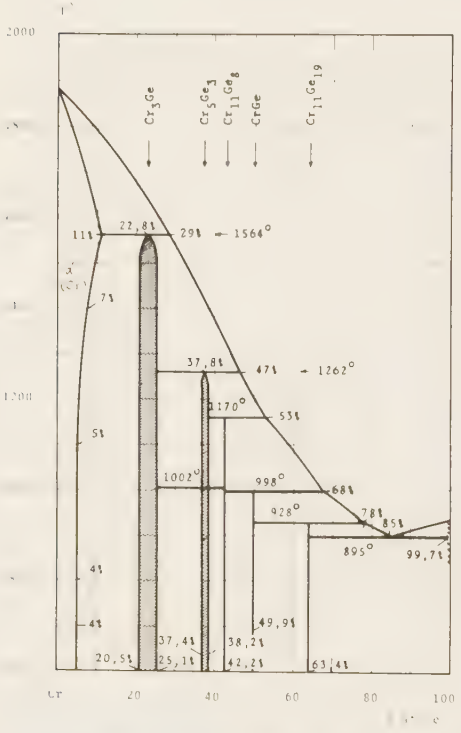

Fig. 7. Diagramme résultant de l'ensemble des mesures, y compris la micrographie.

des frontières de phase. Par contre, on obtient une dérive significative de la maille du chrome dans le domaine de la solution solide α (Fig. 8) où a présente une anomalie négative à la loi de Végard.

L'ensemble de nos mesures de paramètres (Tableau 4) est en bon accord avec la littérature citée. L'allure générale du liquidus fait penser à un système voisin du type à eutectique simple. Ce point sera examiné dans la discussion. L'eutectique Ge–$Cr_{11}Ge_{19}$ étudié par ATD et micrographie se situe à 85 at.% Ge et à 895 ± 3 °C.

3.5. Analyse par microdureté

La mesure de la microdureté confirme la loi générale selon laquelle la phase A15 (ici Cr_3Ge) est de loin la plus dure dans les systèmes binaires du

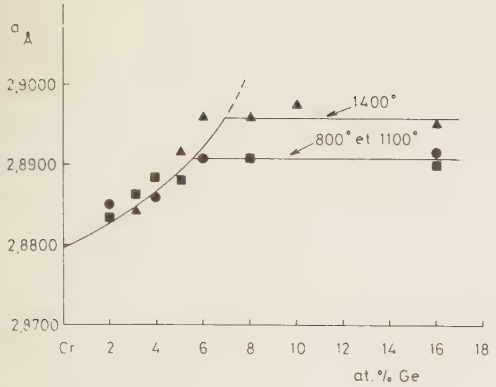

Fig. 8. Variation du paramètre a de la maille élémentaire du chrome dissolvant du germanium.

type Ga–T ou Ge–T où T est un métal de transition tel que le vanadium, le niobium, le chrome et le molybdène (Fig. 9). Les autres phases intermédiaires se ressemblent beaucoup avec une dureté voisine du germanium pur. La limite de la solution solide α riche en chrome (7 at.% Ge) est compatible avec les résultats de la microsonde, beaucoup plus précis. A titre de contrôle, la susceptibilité magnétique mesurée pour des phases intermédiaires à 20 °C est

TABLEAU 4

Phase	*Structure*	*Paramètre* (Å)	*Composition*	*Indexation selon*
Cr_3Ge	Cubique	$a = 4{,}6252 \pm 0{,}0008$	23 at.%, 800 °C	[4]
Cr_5Ge_3	Quadratique	$a = 9{,}4041 \pm 0{,}0065$ $c = 4{,}7808 \pm 0{,}0033$ $c/a = 0{,}508$	37,5 at.%, 1010 °C (structure "haute température")	[4] + ASTM 11-620
$Cr_{11}Ge_8$	Orthorhombique	$a = 13{,}0773 \pm 0{,}0414$ $b = 15{,}7166 \pm 0{,}4974$ $c = 4{,}9456 \pm 0{,}0156$	42,26 at.%, 900 °C	[4] + [1]
CrGe	Cubique	$a = 4{,}7903 \pm 0{,}019$	50 at.%, 800 °C	Ce travail
$Cr_{11}Ge_{19}$	Quadratique	$a = 5{,}7967 \pm 0{,}0030$ $c = 52{,}3155 \pm 0{,}0268$ $c/a = 9{,}025$	63,37 at.%, 900 °C	ASTM 23-171
Phase α (Cr)	Cubique centré	$a = 2{,}8894 \pm 0{,}0010$	3 at.%, 800 °C	ASTM 6-694
Phase α (Ge)	Cubique (A4) diamant	$a = 5{,}6491 \pm 0{,}0000$	96 at.%, 800 °C	ASTM 4-545

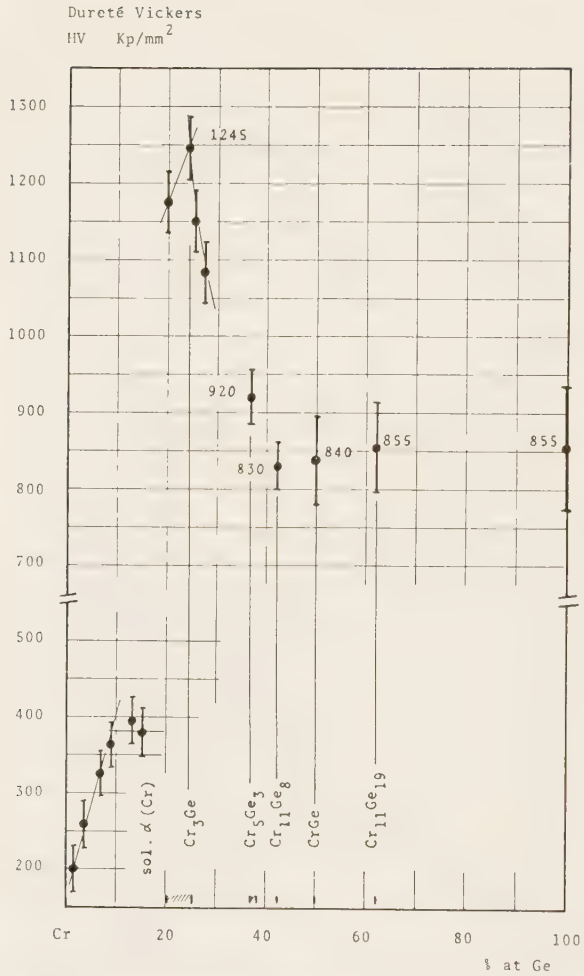

Fig. 9. Microdureté des différentes phases intermédiaires et de la solution solide α, côté du chrome.

reportée sur la Fig. 10. Elle a été obtenue par la méthode de Faraday (Aimant Bruker BE-10 associé à une microbalance électronique Mettler ME-21).

Enfin, la micrographie reste la méthode la plus sensible pour déceler la précipitation de petits bâtonnets de composé $Cr_{11}Ge_{19}$ même dans des alliages contenant 0,2 - 0,3 at.% Cr, ce qui permet d'affirmer que la solubilité de ce métal dans le germanium solide reste indécelable par les méthodes utilisées, ceci à toutes températures.

4. Discussion

Du point de vue expérimental le système Cr–Ge a été revu avec 120 alliages synthétisés par trois méthodes différentes et soigneusement équilibrés

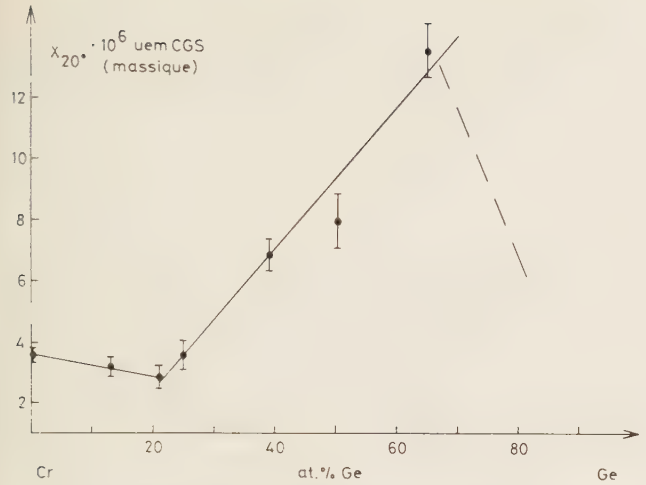

Fig. 10. Susceptibilité magnétique des phases intermédiaires.

par recuits prolongés. Les accidents thermiques mesurés résultent tous de courbes de chauffage; les trempes ne posent aucun problème, car même la phase Cr_5Ge_3 subsiste partiellement sous sa forme de haute température après un recuit de plusieurs semaines à 950 °C. L'étude de la structure de basse température de Nb_5Ge_3 reste à faire; sinon l'ensemble du diagramme et les phases existantes, en bon accord avec leur formule cristallographique, peuvent être considérés comme bien établis.

(a) La limite riche en chrome de la phase Cr_3Ge se situe, de manière indépendante de la température, vers 20,5 at.% Ge et non pas à 22,5 - 23 at.% Ge. Le composé Cr_3Ge existe donc bien sous sa forme stoechiométrique et même un peu au delà, jusqu'à 25,1 at.% Ge.

(b) La phase Cr_5Ge_3 possède un notable domaine d'homogénéité (37,4 - 38,2 at.% Ge), en contradiction avec les résultats de Rawal et Gupta [4] qui lui attribuent de plus une fusion congruente vers 1380 °C, incompatible avec nos observations. Elle change de structure cristalline à 1002 °C.

(c) Il se confirme que la phase $Cr_{11}Ge_{19}$ ($CrGe_{1,8}$) se place effectivement à 63,4 at.% Ge (calculé, 63,33%) et que $CrGe_2$ n'existe pas.

(d) Le maximum de solubilité du germanium dans le chrome solide se situe vers 11 at.% à 1564 °C, en assez bon accord avec les travaux antérieurs.

Le système binaire Cr–Ge possède une caractéristique remarquable du point de vue de la liaison Cr–Ge et de l'état électronique des atomes engagés dans cette liaison. Cela ressort de la variation très régulière de toutes les propriétés attachées aux cinq composés qui se forment. Prenons par exemple le volume atomique moyen (Fig. 11): les cinq phases sont alignées sur une droite qui permet l'extrapolation aux éléments purs. La valeur ainsi trouvée du volume atomique traduit une contraction notable des dimensions:

chrome seul	12,06 Å^3
chrome allié au germanium	11,12 Å^3

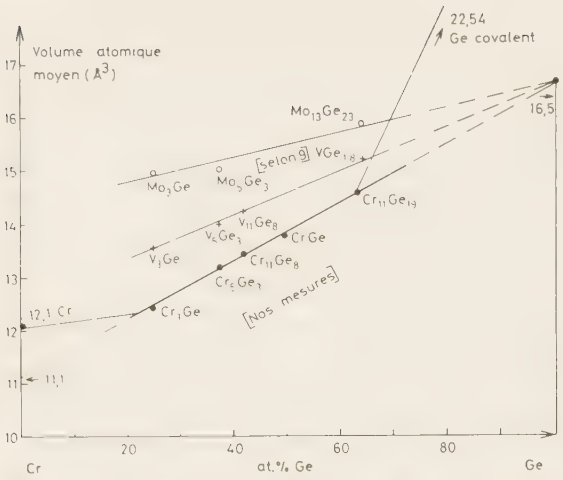

Fig. 11. Volume atomique moyen des phases intermédiaires dans les systèmes Cr–Ge, V–Ge et Mo–Ge.

germanium seul 22,54 Å^3
germanium allié au chrome 16,50 Å^3

Tout se passe comme si les deux atomes subissaient dans toutes les phases observées une diminution constante de leur rayon atomique, à raison de 10% pour le germanium et de 2,7% pour le chrome.

Cette propriété conduit à "métalliser" le germanium par une sensible réduction de son rayon qui n'atteint cependant pas l'ampleur attachée à l'ionisation: le rayon passe ici de 1,37 Å (atomique) à 1,23 Å ("métallique") au lieu de 0,93 Å (ion Ge^{2+}). Le germanium métallique apparaît d'ailleurs avec d'autres partenaires de la série des éléments de transition, comme le vanadium et le molybdène [9] (Fig. 11), de sorte qu'un même mécanisme plus général de formation des phases intermédiaires correspondantes peut être envisagé.

(1) Le chrome subit un transfert constant de charges intra-atomiques en fonction de la concentration du partenaire germanium; cela modifie (ici par une légère diminution) le nombre d'électrons présents dans la bande 3d et permet d'expliquer la faible diminution du rayon apparent du chrome.

(2) La constance de ce transfert, indépendant de la teneur de la phase en germanium, est ici déduite de l'évolution linéaire des densités ou des volumes atomiques de ces phases. Mais elle a été directement mesurée par Wenger et Steinemann [16] dans le cas des aluminides, auxquels les germanides semblent ressembler de ce point de vue. Il semble bien que ce transfert constant soit par contre une particularité du chrome, éventuellement du molybdène et du tungstène, en raison de leur structure électronique stabilisant avec un seul électron les niveaux 3d, 4d et 5d respectivement.

(3) Le même volume "métallique" du germanium s'obtient par extrapolation linéaire des volumes atomiques moyens mesurés dans les systèmes

V–Ge et Mo–Ge; cela signifie que le germanium métal, allié à ces éléments de transition, possède une identité bien définie, distincte de l'état covalent. Il semble ici encore que cette adaptation à un partenaire métallique vrai soit indépendante de la concentration du partenaire.

5. Conclusion

Les propriétés des phases intermédiaires Cr_3Ge, Cr_5Ge_3, $Cr_{11}Ge_8$, CrGe et $Cr_{11}Ge_{19}$ varient de manière si régulière qu'un même mécanisme de liaison Cr–Ge par transferts de charges intra-atomiques peut être envisagé. Non seulement les volumes atomiques moyens, mais aussi les chaleurs de fusion péritectique, les températures de fusion et les susceptibilités magnétiques confirment la particularité du chrome de se combiner avec l'aluminium, le gallium et le germanium selon un schéma constant qui ne se retrouve pas avec ses voisins de la même série de transition.

Remerciements

Ce travail a été effectué avec l'aide du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, auquel les auteurs sont très redevables. Les mesures thermiques à des températures extrêmes ont été possibles grâce aux Professeurs P. Lerch (Institut d'Electrochimie et de Radiochimie Appliquée, EPFL) et J. Müller (Institut de Physique de la Matière Condensée, Genève), particulièrement aussi grâce au concours de MM. Flückiger et Jorda. Les calculs cristallographiques sur ordinateur nous ont été facilités par les Professeurs K. Yvon et E. Parthé (Laboratoire de Cristallographie, Genève) et les mesures à la microsonde confiés à MM. Burri et Mahé, de l'Institut de Physique Expérimentale, Lausanne. Enfin la société A.R.L. Suisse a bien voulu mettre à notre disposition pour les dosages son spectrophotomètre en émission de plasma.

Références

1 V. L. Zagryashskii, A. K. Shtol'ts, P. V. Gel'd et N. V. Kuz'menko, *Proroshk. Metall.*, *6* (8) (1966); *Chem. Abstr.*, *67*, 17766a.
2 V. N. Svechnikov et B. F. Kobzenko, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A, 29* (1967) 269.
3 G. F. Kobzenko, *Fazovye Prevrashch, Metallofiz., 22* (1968) 73; *Chem. Abstr., 73*, 92061d.
4 B. Rawal et K. P. Gupta, *J. Less-Common Met., 27* (1972) 65.
5 V. L. Zagryashskii, A. K. Shtol'ts et P. V. Gel'd, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. I, 11* (1965) 1917; *Chem. Abstr., 64*, 6240e.
6 V. L. Zagryashskii, A. K. Shtol'ts et P. V. Gel'd, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. II, 2* (1966) 251.
7 C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, Butterworths, Londres, 5^{e} édn., 1976, p. 132.
8 E. Parthé et J. T. Norton, *Acta Crystallogr., 11* (1958) 14.

9 H. Völlenkle, A. Wittmann et H. Nowotny, *Monatsh. Chem., 95* (1964) 1544.
10 H. Völlenkle, A. Preisinger, H. Nowotny et A. Wittmann, *Z. Kristallogr., 124* (1967) 9.
11 J. L. Jorda, R. Flückiger et J. Müller, *J. Mater. Sci., 13* (1978) 2471.
12 K. Yvon, W. Jeitschko et E. Parthé, *Fortran IV Program for the Intensity Calculation of Powder Patterns*, Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 1969.
13 J. D. Bornand et P. Feschotte, *J. Less-Common Met., 29* (1972) 81.
14 P. Guex et P. Feschotte, *J. Less-Common Met., 46* (1976) 101.
15 O. Kubaschewski, E. Evans et C. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon, Londres, 4^{e} édn., 1967.
16 A. Wenger et S. Steinemann, *Helv. Phys. Acta, 47* (1974) 321.